



U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
PATENT AND TRADEMARK OFFICE

10/31/01

**CLAIM TO CONVENTION PRIORITY
UNDER 35 U.S.C. § 119**

Docket Number:
10191/1730

Application Number
09/782,087

Filing Date
Feb. 12, 2001

Examiner

Art Unit
2834

Invention Title
**A PIEZOELECTRIC CERAMIC BODY HAVING
SILVER-CONTAINING INTERNAL
ELECTRODES**

Inventor(s)
HAMMER et al.

Address to:
Assistant Commissioner for Patents
Washington D.C. 20231

~~I hereby certify that this correspondence is being deposited with the
United States Postal Service as first class mail in an envelope
addressed to: Assistant Commissioner for Patents, Washington,
D.C. 20231, on~~

Date 7/30/01

Signature R. Hannan
KENYON & KENYON

A claim to the Convention Priority Date pursuant to 35 U.S.C. § 119 of
German Patent Application No. 100 06 352.7 filed in Germany on February 12, 2000, is
hereby made.

To complete the claim to the Convention Priority Date, a certified copy of the German
Patent Application is enclosed.

If any fees are necessary they may be charged to Deposit Account 11-0600.

Dated: 7/30/01

By: Richard L. Mayer (By Richard L. Mayer, Reg. No. 22,490)
Richard L. Mayer, Reg. No. 22,490 (P. 11/11/01)

KENYON & KENYON
One Broadway
New York, N.Y. 10004
(212) 425-7200 (telephone)
(212) 425-5288 (facsimile)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 100 06 352.7

Anmeldetag: 12. Februar 2000

Anmelder/Inhaber: ROBERT BOSCH GMBH,
Stuttgart/DE

Bezeichnung: Piezoelektrischer Keramikkörper mit
silberhaltigen Innenelektroden

IPC: H 01 L 41/047

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Februar 2001
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

V. H. H. H.

09.02.00 Kut/Pv

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10

Piezoelektrischer Keramikkörper mit silberhaltigen
Innenelektroden

15

Die Erfindung betrifft einen piezoelektrischen Keramikkörper mit mindestens einer silberhaltigen Innenelektrode nach der Gattung des Hauptanspruches.

Stand der Technik

20

Keramische Piezoaktoren, die aus einer Vielzahl von dünnen, keramischen piezoaktiven Schichten bestehen, die jeweils über eine Innenelektrodenschicht voneinander getrennt und darüber elektrisch kontaktierbar und ansteuerbar sind, sind vielfach bekannt. Dazu sei beispielsweise auf die Anmeldung DE 199 51 016.4 verwiesen.

25

30

Derartige Piezoaktoren bestehen beispielsweise im Wesentlichen aus einer PZT-Keramik, d.h. $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ mit $0,4 < x < 0,6$, in Form einer Vielzahl von zusammengesinterten, keramischen piezoaktiven Schichten aus dieser PZT-Keramik, die über dazwischen angebrachte Innenelektroden elektrisch in definierter Weise ansteuerbar sind und bei Anlegen einer äußeren Spannung über den inversen Piezoeffekt eine Dehnung oder Stauchung erfahren. Bei typischen Ansteuerspannungen

von 100 bis 300 Volt liegt diese Längenänderung im Bereich von 0,1 bis 0,3 %.

Die Innenelektroden bei piezoelektrischen Keramikkörpern müssen einerseits aus Materialien bestehen, deren Schmelzpunkt über den für die Sinterung der Keramiken notwendigen Temperaturen liegt. Darüber hinaus müssen die Materialien der Innenelektroden oxidationsstabil sein, da die Sinterung der als Aktoren dienenden Isolationsschichten und damit des gesamten piezoelektrischen Keramikkörpers unter Sauerstoff oder Luft ausgeführt wird. Um diese Oxidationsstabilität zu gewährleisten, werden üblicherweise Edelmetalle oder Edelmetalllegierungen als Innenelektrodenmaterialien eingesetzt.

Ein häufig verwendetes Innenelektrodenmaterial ist Platin, was jedoch sehr teuer ist, so dass vielfach auf Silber-Palladium-Legierungen ausgewichen wird, die eine typische Zusammensetzung von 70 Masse% Silber und 30 Masse% Palladium aufweisen. Diese Zusammensetzung gewährleistet einen für die Sinterung ausreichend hohen Schmelzpunkt.

Nachteilig beim Einsatz von Silber in den Innenelektroden ist die Tatsache, dass es beim Sintern in einem Cofiring-Prozess zu einer Diffusion von Silber aus den Elektroden in die benachbarten Isolierschichten kommt. Dies führt zu einer unerwünschten Beeinflussung der elektromechanischen Eigenschaften des piezoelektrischen Keramikkörpers, da das eindiffundierende Silber beispielsweise auf die Pb-Plätze der PZT-Piezokeramik eingebaut wird. Nachteilig an dieser unerwünschten Diffusion ist weiterhin, dass sich beim Eindiffundieren großer Mengen von Silber in die PZT-Keramik nach Erreichen einer Silber-Sättigung Silber-Sekundärphasen ausbilden, was den spezifischen elektrischen Widerstand des an sich elektrisch isolierenden PZT-Materials verringert. Da-

durch kann es zu unerwünschten elektrischen Durchschlägen kommen.

5 Nachteilig an den bekannten Silber-Palladium-Legierungen als
Innenelektrodenmaterial ist schließlich, dass der Anteil von
Palladium mit ca. 30 Masse% immer noch relativ hoch ist, was
auch dieses Innenelektrodenmaterial relativ teuer macht. Ei-
ne wünschenswerte Reduktion des Palladium-Gehaltes zieht je-
10 doch eine weitere Erhöhung des Silber-Gehaltes nach sich,
was die erwähnten Nachteile aufgrund von unerwünschten Dif-
fusionseffekten noch verstärkt.

Vorteile der Erfindung

15 Der erfindungsgemäße piezoelektrische Keramikkörper hat ge-
genüber dem Stand der Technik den Vorteil, dass eine Diffu-
sion von Silber aus den Innenelektroden in die benachbarten
Isolierschichten vermindert oder unterdrückt wird. Somit
verbleibt das dem Innenelektrodenmaterial zugesetzte Silber
20 im Wesentlichen in der Elektrode, so dass eine negative Be-
einflussung der Eigenschaften des piezoelektrischen kerami-
schen Materials, beispielsweise einer PZT-Keramik, durch das
Eindiffundieren von Silber deutlich reduziert wird.

25 Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus
den in den Unteransprüchen genannten Maßnahmen.

30 So ist es besonders vorteilhaft, wenn die die Diffusion von
Silber reduzierende oder inhibitierende Komponente des In-
nenelektrodenmaterials eine keramische Komponente, insbeson-
dere eine piezoelektrische keramische Komponente wie eine
PZT-Keramik ist. Auf diese Weise kann in einfacher Weise ei-
ne Anpassung der mechanischen Eigenschaften, insbesondere
hinsichtlich Temperaturverhalten und Wärmeausdehnung, des
35 Materials der Innenelektroden an die benachbarten Isolier-

schichten erfolgen, die üblicherweise aus PZT-Keramiken bestehen. Zudem wird auf diese Weise die Haftung zwischen den Innenelektroden und den benachbarten Isolierschichten verbessert.

5

Insgesamt entsteht somit vorteilhaft eine Reduktion des Ausschusses im Herstellungsprozess, da die genannten Effekte das Auftreten von Delaminationen oder Rissen in dem erzeugten piezoelektrischen Keramikkörper während des Sinterns und nach dem Sintern unterdrücken.

10

Darüber hinaus ist es vorteilhaft, wenn der Anteil der die Diffusion von silberreduzierenden oder inhibitierenden Komponente 50 Volumenprozent, bezogen auf das Gesamtvolumen des Materials der Innenelektrode, nicht überschreitet. Dadurch ist sichergestellt, dass stets eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit der Innenelektroden erhalten bleibt.

15

Der optimale Wert für den Anteil der die Diffusion von silberreduzierenden oder inhibitierenden Komponente, beispielsweise der zugesetzten PZT-Keramik, ist vom Fachmann im Einzelfall anhand einfacher Vorversuche festzustellen, da dieser Anteil stark von den Korngrößen des eingesetzten Metall- und Keramikpulvers zur Herstellung der Isolierschichten bzw. der Innenelektroden abhängig ist.

20

25

Im Übrigen hat es sich als sehr vorteilhaft erwiesen, wenn die die Diffusion von Silber reduzierende oder inhibitierende Komponente des Innenelektrodenmaterials zusätzlich Seltenerdmetalle wie Lanthan oder Neodym, Nebengruppenelemente wie Niob, Alkalimetalle wie Lithium, Natrium oder Kalium, oder Erdalkalielelemente wie Strontium enthält. Diese Materialien haben einen günstigen Einfluss auf die charakteristischen physikalischen Größen des erzeugten piezoelektrischen

30

Vielschichtaktors und können sowohl den Isolierschichten als auch dem Material der Innenelektroden zugesetzt werden.

5 Bevorzugt werden die Seltenerdmetalle, die Nebengruppenelemente, die Alkalimetalle und/oder die Erdalkalimetalle dem Material der Innenelektrode und/oder dem Material der Isolierschichten in Form eines Dotierstoffes mit einem Anteil von weniger als 8 mol%, insbesondere weniger als 5 mol%, bezogen auf das Material der Innenelektrode bzw. der Isolierschicht zugesetzt.

10 Die zugesetzten, die Diffusion von Silber reduzierenden oder inhibitierenden Komponenten sind schließlich nicht auf piezoelektrische Schichten aus einem PZT-artigen Material beschränkt.

Zeichnungen

20 Die Erfindung wird anhand der Zeichnung und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Die einzige Figur zeigt einen piezoelektrischen Keramikkörper in Form eines piezokeramischen Aktors mit einer Schichtfolge von piezoaktiven Isolierschichten und silberhaltigen Innenelektroden-schichten.

25 Ausführungsbeispiele

30 Die Figur zeigt einen an sich aus DE 199 51 016.4 bekannten Aufbau eines piezoelektrischen Keramikkörpers 5 in Form eines Quaders mit einer Vielzahl von gesinterten Isolierschichten 12 aus einer an sich bekannten, piezoaktiven PZT-Keramik, die über gesinterte Innenelektroden 13, 14 in Form von dünnen Schichten bereichsweise jeweils voneinander getrennt sind. Die PZT-Keramik hat beispielsweise die Zusammensetzung $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ mit $0,4 < x < 0,6$. Die Dicke der

35

Isolierschicht 12 beträgt beispielsweise 50 Mikrometer bis 130 Mikrometer bei einer typischen Anzahl von 300 bis 600; die Dicke der Innenelektroden 13, 14 liegt bevorzugt zwischen 500 Nanometer und 5 Mikrometer, insbesondere bei 1 bis 2 Mikrometer.

Die Stirnseiten des Keramikkörpers 5 sind weiter durch zwei gegenüberliegende, beispielsweise metallische, flächig aufgebraachte Außenelektroden 10, 11 in an sich bekannter Weise kontaktiert, wobei die erste Außenelektrode 10 an der zugeordneten Stirnseite des Quaders die ersten Innenelektroden 13 kontaktiert und die zweite Außenelektrode 11 an der zugeordneten Stirnseite des Quaders die zweiten Innenelektroden 14 kontaktiert. Über die Außenelektroden 10, 11 sind die Innenelektroden 13, 14 mit einer Feldstärke beaufschlagbar, die typischerweise zwischen 1 kV/mm und 3 kV/mm liegt und in dem Keramikkörper 5 über den inversen piezoelektrischen Effekt zu einer Dehnung oder Stauchung der Isolierschichten 12 in Richtung der Flächennormalen der Isolierschichten 12 führt. Die Innenelektroden 13, 14 bilden somit die Platten eines Plattenkondensators mit den Isolierschichten 12 als Dielektrikum. Zur Herstellung des Keramikkörpers 5 werden zunächst in an sich bekannter Weise keramische Grünfolien hergestellt, die die späteren Isolierschichten 12 bilden sollen. Diese werden dann bereichsweise, entsprechend der in der Figur dargestellten Weise, einseitig mit einer weiteren Folie versehen, die eine spätere Innenelektrode 13, 14 bilden soll. Alternativ kann das die spätere Innenelektroden 13, 14 bildende Material jedoch auch mittels Siebdruck bereichsweise auf die keramischen Grünfolien aufgedruckt werden. Anschließend werden diese Grünfolienpaare bzw. die bedruckten Grünfolien dann derart abwechselnd um 180° gegeneinander gedreht gestapelt, dass eine periodische Abfolge von Isolierschicht 12, erste Innenelektrode 13, Isolierschicht 12, zweite Innenelektrode 14, Isolierschicht 12, er-

ste Innenelektrode 13, usw. entsteht. Schließlich wird der derart erhaltene Grünkörper in einer Matrice gepresst bzw. laminiert und anschließend bei Temperaturen zwischen 1000°C und 1200°C gesintert, so dass der Keramikkörper 5 entsteht.

5

Nach dem Sintern wird der erhaltene Keramikkörper 5 dann üblicherweise außen geschliffen und auf zwei gegenüberliegenden Stirnflächen mit den Außenelektroden 10, 11 kontaktiert. Aufgrund der abwechselnd jeweils nicht bis zu den Stirnseiten des Keramikkörpers 5 reichenden Innenelektroden 13, 14 kontaktiert somit die erste Außenelektrode 10 lediglich die ersten Innenelektroden 13 und die zweite Außenelektrode 11 lediglich die zweiten Innenelektroden 14.

10

15

Als Material der Innenelektroden 13, 14 ist im erläuterten Ausführungsbeispiel vorgesehen, dass diese aus einer Silber-Palladium-Legierung bestehen, der zusätzlich eine piezoelektrische keramische Komponente zugesetzt ist. Diese piezoelektrische keramische Komponente ist im konkreten Beispiel eine PZT-Keramik, die bevorzugt die gleiche Zusammensetzung hat, wie die der benachbarten Isolierschichten 12. Insgesamt beträgt der Anteil der piezoelektrischen keramischen Komponente in den Innenelektroden 13, 14 maximal 50 Volumenprozent bezogen auf das Gesamtvolumen des Materials der Innenelektroden 13, 14. Bevorzugt liegt der Anteil der PZT-Keramik in den Innenelektroden 13, 14 zwischen 10 Volumenprozent und 30 Volumenprozent. Als Silber-Palladium-Legierung wird zweckmäßigerweise eine Legierung eingesetzt, deren Palladiumgehalt möglichst niedrig ist. Bevorzugt sind Legierungen mit einem Anteil von weniger als 30 Masse% Palladium, insbesondere weniger als 20 Masse%.

20

25

30

Als Material für die Isolierschichten 12 und als piezoelektrische keramische Komponente in den Innenelektroden 13, 14

eignet sich bevorzugt eine PZT-Keramik (Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik) der zusätzlich Dotierstoffe in einer Größenordnung von 2 mol% bis 8 mol% zugesetzt sind. Als Dotierstoffe eignen sich wie Seltenerdmetalle Lanthan oder Neodym, 5 Nebengruppenelemente wie Niob, Tantal, Eisen oder Nickel, Alkalimetalle wie Natrium, Kalium oder Lithium oder Erdalkalielelemente wie Strontium.

10 Im Einzelnen bestehen die Innenelektroden 14, 15 im erläuterten Beispiel aus einer elektrisch leitenden AgPd-Legierung im Massenverhältnis 85:15. Dieser AgPd-Legierung ist ein keramisches PZT-Material im Anteil von 20 Volumenprozent zugesetzt, das als Dotierstoff zusätzlich mit 2 mol% 15 $\text{Sr}(\text{K}_{0,25}\text{Nb}_{0,75})\text{O}_3$ versetzt worden ist. Insgesamt ist diese Zusammensetzung der Innenelektroden 14, 15 bei Temperaturen unterhalb 1100°C sinterbar. Das Innenelektrodenmaterial wird dabei zunächst in an sich bekannter Weise als Paste hergestellt.

09.02.00 Kut/Pv

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

5

Ansprüche

1. Piezoelektrischer Keramikkörper mit einer Mehrzahl
10 von übereinander angeordneten Isolierschichten (12) mit ei-
nem piezoaktiven keramischen Material, die zumindest be-
reichsweise durch Innenelektroden (13, 14) voneinander ge-
trennt sind, wobei mindestens eine Innenelektrode (13, 14)
15 zumindest bereichsweise ein silberhaltiges Material auf-
weist, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest das Material
der silberhaltigen Innenelektrode (13, 14) eine die Diffusi-
on von Silber von der Innenelektrode (13, 14) in eine Iso-
lierschicht (12) reduzierende oder inhibitierende Komponente
aufweist.

20

2. Piezoelektrischer Keramikkörper nach Anspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, daß die die Diffusion von Silber redu-
zierende oder inhibitierende Komponente eine keramische Kom-
ponente, insbesondere eine piezoelektrische keramische Kom-
ponente, enthält.
25

3. Piezoelektrischer Keramikkörper nach Anspruch 2, da-
durch gekennzeichnet, daß die keramische Komponente eine
PZT-Keramik, insbesondere $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ mit $0,40 < x < 0,60$,
30 ist.

4. Piezoelektrischer Keramikkörper nach Anspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, daß das silberhaltige Material eine
AgPd-Legierung als Hauptbestandteil aufweist.

5. Piezoelektrischer Keramikkörper nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die AgPd-Legierung mindestens 70 Masse% Ag enthält.

5

6. Piezoelektrischer Keramikkörper nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die die Diffusion von Silber reduzierende oder inhibitierende Komponente mit einem Anteil von maximal 50 Vol%, bezogen auf das Gesamtvolumen des Materials der Innenelektrode (13, 14), vorliegt.

10

7. Piezoelektrischer Keramikkörper nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die die Diffusion von Silber reduzierende oder inhibitierende Komponente Seltenerdmetalle wie La oder Nd, Nebengruppenelemente wie Nb, Ta, Fe oder Ni, Alkalimetalle wie Li, Na und/oder K, oder Erdalkalimetalle wie Sr enthält.

15

8. Piezoelektrischer Keramikkörper nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Seltenerdmetalle, die Nebengruppenelemente, die Alkalimetalle und/oder die Erdalkalimetalle als Dotierstoffe mit einem Anteil von weniger als 8 mol%, bezogen auf das Material der Innenelektrode (13, 14) eingesetzt sind.

20

25

9. Piezoelektrischer Keramikkörper nach mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenelektroden (13, 14) elektrisch leitfähig sind und aus einer AgPd-Legierung bestehen, der gegebenenfalls mit Seltenerdmetallen und/oder Nebengruppenelementen und/oder Alkalimetallen und/oder Erdalkalimetallen modifizierte PZT-Keramik zugesetzt ist.

30

09.02.00 Kut/Pv

5

ROBERT BOSCH GMBH, 70442 Stuttgart

10 Piezoelektrischer Keramikkörper mit silberhaltigen Innenelektroden

Zusammenfassung

15 Es wird ein piezoelektrischer Keramikkörper (5) mit einer Mehrzahl von übereinander angeordneten Isolierschichten (12) mit einem piezoaktiven keramischen Material vorgeschlagen, wobei die Isolierschichten (12) zumindest bereichsweise durch Innenelektroden (13, 14) voneinander getrennt sind,
20 von denen mindestens eine zumindest bereichsweise ein silberhaltiges Material aufweist. Das Material der silberhaltigen Innenelektrode (13, 14) weist weiter eine die Diffusion von Silber von der Innenelektrode (13, 14) in eine Isolierschicht (12) reduzierende oder inhibitierende Komponente,
25 insbesondere eine keramische Komponente auf Basis einer PZT-Keramik, auf.

Figur

30

